

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-322992

(43)公開日 平成11年(1999)11月26日

| (51)Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | F I |
|--------------------------|-------|----------------------|
| C 0 8 J 9/04 | CFH | C 0 8 J 9/04 CFH |
| B 0 5 D 7/24 | 3 0 2 | B 0 5 D 7/24 3 0 2 Y |
| C 0 8 K 5/56 | | C 0 8 K 5/56 |
| C 0 8 L 83/04 | | C 0 8 L 83/04 |
| H 0 1 L 21/312 | | H 0 1 L 21/312 A |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-135785

(22)出願日 平成10年(1998)5月18日

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 後藤 幸平

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 秋池 利之

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 今野 圭二

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多孔質膜

(57)【要約】

【目的】 密着性、塗膜の均一性等に優れた多孔質膜を得る。

【構成】 シルセスキオキサンを主成分とし、膜厚0.2~20 μ m、密度0.3~1.85g/cm³である多孔質膜。

【0004】本発明は、誘電率特性を改善し、下地に対する密着性等のバランスにも優れた層間絶縁膜用材料を提供することを目的とする。以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、シルセスキオキサンを主成分とし、膜厚 $0.2\sim20\mu\text{m}$ 、密度 $0.3\sim1.85\text{g}/\text{cm}^3$ で

一般式(1)において1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリール基、グリシジル基などを挙げることができる。一般式(1)においてアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。アリール基としてはフェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。また、一般式(1)においてnが1または2のものを使用することが好ましい。一般式(1)で表される化合物の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリーn-プロポキシシラン、メチルトリーiso-プロポキシシラン、メチルトリーn-ブトキシシラン、メチルトリーsec-ブトキシシラン、メチルトリーtert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリーn-プロポキシシラン、エチルトリーiso-プロポキシシラン、エチルトリーn-ブトキシシラン、エチルトリーsec-ブトキシシラン、エチルトリーtert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリーn-プロポキシシラン、n-プロピルトリーiso-プロポキシシラン、n-プロピルトリーn-ブトキシシラン、n-プロピルトリーsec-ブトキシシラン、n-プロピルトリーtert-ブトキシシラン、n-プロピルトリフェノキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリーn-プロポキシシラン、i-プロピルトリーiso-プロポキシシラン、i-プロピルトリーn-ブトキシシラン、i-プロピルトリーsec-ブトキシシラン、i-プロピルトリーtert-ブトキシシラン、i-プロピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリーn-プロポキシシラン、n-ブチルトリーiso-プロポキシシラ

4

10

20

30

40

50

ことが好ましい。

【0007】(B)成分

本発明において前記(A)成分に相溶または分散し、沸点または分解温度が250～450℃である化合物としては①ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、②糖鎖構造を有する化合物、③ビニルアミド系重合体、④(メタ)アクリレート系重合体、⑤芳香族ビニル系重合体、⑥デンドリマー、⑦親油性化合物と分散剤、⑧超微粒子などを挙げることができる。本発明において、沸点および分解温度は1気圧下の温度を示す。

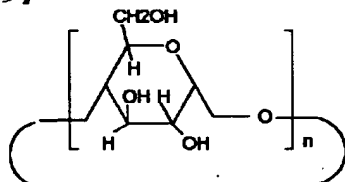
①ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物

ここで、ポリアルキレンオキサイド構造としてはポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキサイド構造などが挙げられる。具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。

【0008】②糖鎖構造を有する化合物

糖鎖構造を有する化合物としてはシクロデキストリン、デンプン、ショ糖エステル、オリゴ糖、グルコース、フルクトース、マンニット、デンプン糖、D-ソルビット、デキストラン、ザンサンガム、カードラン、アルラン、シクロアミロース、異性化糖、マルチトール、酢酸セルロース、セルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、キチン、キトサンを挙げることができる。

【0009】



【0010】本発明で使用する糖鎖構造を有する化合物

は、その水酸基、またはアミノ基の一部または全部を変性することが好ましい。水酸基の化学変性としては、エーテル化、エステル化、トリアルキルシリル結合、ウレタン結合を含む変性が挙げられる。また、アミノ基の化学変性としては、アミド結合、尿素結合、イミド結合の導入が挙げられる。糖鎖構造を有する化合物のうち、分解後の孔径が小さくその制御も可能となるのでシクロデキストリンが好ましく、さらに化学変性としてはトリアルキルシリル変性やウレタン化が好ましく、特にトリメチルシリル変性が好ましい。糖鎖構造を有する化合物をトリメチルシリル基で変性するには、糖鎖構造を有する化合物にトリメチルクロロシランやトリメチルクロロシリルアセトアミドなどのトリメチルシリル化剤を反応させればよく、通常、糖鎖構造を有する化合物の水酸基の5～100%を置換すればよい。糖鎖構造を有する化合物をトリメチルシリル基で変性するには、糖鎖構造を有する化合物にトリメチルクロロシランを反応させればよく、通常、糖鎖構造を有する化合物の水酸基の5～100%を置換すればよい。糖鎖構造を有する化合物をウレタン基で結合するには、糖鎖構造を有する化合物にフェニルイソシアナートやヘキシルイソシアナートなどのウレタン化剤を反応させればよく、通常、シクロデキストリンの水酸基の5～100%反応させればよい。

【0011】③ビニルアミド系重合体

ビニルアミド重合体としては、ポリ(N-ビニルアセトアミド)、ポリ(N-ビニルピロリドン、ポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)、ポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)などが挙げられる。

④(メタ)アクリレート系重合体

(メタ)アクリレート系重合体としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミドヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステルを主成分としたラジカル重合性モノマーの重合体を挙げることができる。

⑤芳香族ビニル系重合体

芳香族ビニル系重合体としては、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリα-メチルスチレンなどが挙げられる。

⑥デンドリマー

デンドリマーとしては、ベンジルエーテル系、フェニルアセチレン、ポリアミン系、ポリアミド系が挙げられるが、熱分解性の観点からポリアミン系が好ましい。

【0012】⑦親油性化合物と分散剤

親油性化合物と分散剤は、親油性化合物のみでは(A)成分と広い組成範囲で相溶しないが、分散剤と共存することによって、(A)成分と広い組成範囲で相溶するもの

である。親油性化合物としては、ポリカルボン酸エステル、例えばジデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジドデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、トリス(2-エチルヘキシル)トリメリテート、トリデシルトリメリテート、トリドデシルトリメリテート、テトラブチルピロメリテート、テトラヘキシルトリメリテート、テトラオクチルピロメリテート、ビス(2-エチルヘキシル)ドデカンジオエート、ビスデシルドデカンジオエートなどを挙げることができる。これらの親油性化合物を相溶させる分散剤としては、オクタノール、ラウリルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコールなどの高級アルコールを挙げることができる。分散剤としての高級アルコールの使用量は親油性化合物に対し0.1~10倍量(重量)の範囲で使用できる。

⑤超微粒子

超微粒子は、粒径100nm以下の重合体粒子であって、通常の乳化重合で、乳化剤の種類、乳化剤濃度、攪拌速度などで粒径を制御されたものであって、芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリレート化合物の単量体から、粒径制御のために架橋性単量体を使用して調製されるものである。(B)成分の使用量は、(A)成分に対して通常、5~75%である。(B)成分の使用割合が5%以下では誘電率を下げる効果は小さく、75%以上では機械的強度が低下する。

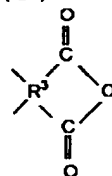
【0013】本発明の多孔質膜を形成するための組成物には、上記(A)成分および(B)成分以外に下記成分を必要に応じて使用する。

【0014】(C)耐熱性重合体

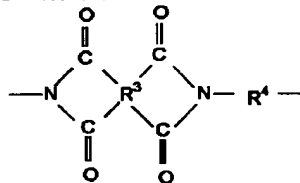
本発明において使用することのできる耐熱性重合体は、その5%重量減少温度、すなわちアルミニウムパン中に耐熱性重合体を加え、350℃で60分乾燥させたのち、セイコー電子工業(株)製SSC5200熱重量分析装置(TGA)を用いて、空气中10℃/分の昇温速度により測定した5%重量減少温度が500℃以上、好ましくは520℃以上である。具体的には、ポリイミド、ポリアリーレン、ヒダントイン系重合体、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体などが挙げられるが、これらのうちポリイミド、ポリアリーレンを使用することが好ましい。また、本発明において耐熱性重合体は、加水分解性シリル基、カルボキシ基、カルボン酸無水物基、フェノール性水酸基などの基を有することが好ましい。

<ポリイミド>(C)成分のうち好ましいものとしては、カルボン酸無水物基またはカルボキシ基を有するポリアミック酸および/またはカルボン酸無水物基を有するポリイミド(以下、「特定ポリイミド」という)を挙げることができる。このような特定ポリイミドは、具体的には、重合体分子鎖の少なくとも一方の末端に、下記一般式(3)で表されるカルボン酸無水物基(以下、「カルボン酸無水物基(3)」という。)を有し、かつ下記一般式(4)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(4)」という。)あるいは下記一般式(5)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(5)」という。)を有する重合体からなる。

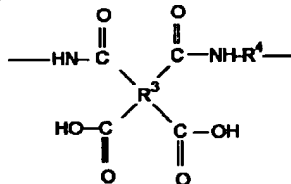
【0015】一般式(3)



【0016】一般式(4)



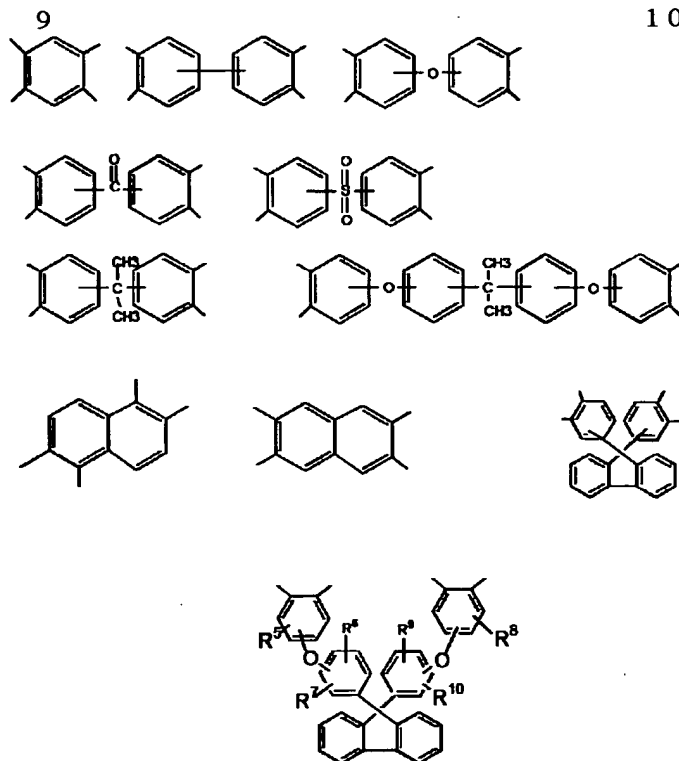
【0017】一般式(5)



【0018】〔一般式(3)、一般式(4)および一般式(5)において、R³は4価の有機基を示し、R⁴は2価の有機基を示す。〕

一般式(3)、一般式(4)および一般式(5)において、R³の4価の有機基としては、脂肪族有機基、脂環族有機基あるいは芳香族有機基のいずれでもよいが、特に炭素数6~120の芳香族有機基が好ましい。前記4価の芳香族有機基としては、例えば、

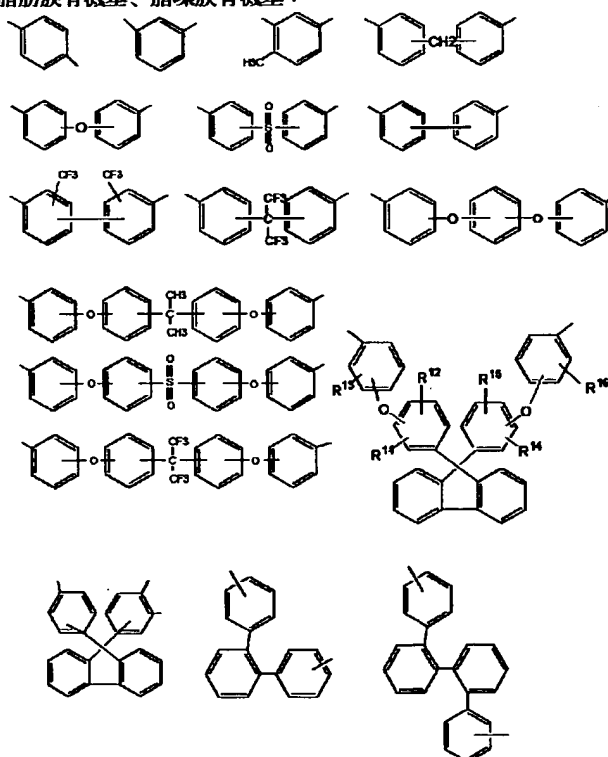
【0019】



【0020】(式中、 $R^5 \sim R^{10}$ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、メチル基、エチル基等のアルキル基、トリフルロメチル基等のフルオロアルキル基またはフェニル基を示す)等を挙げることができる。また、 R^4 の2価の有機基としては、脂肪族有機基、脂環族有機基*

*あるいは芳香族有機基のいずれでもよいが、特に炭素数6~120の芳香族有機基が好ましい。前記2価の芳香族有機基としては、例えば、

【0021】



【0022】(式中、 $R^{11} \sim R^{16}$ は相互に同一でも異なる*50*でもよく、水素原子、アルキル基(例えばメチル基、

11

エチル基等)、フルオロアルキル基(例えばトリフロロメチル基等)またはフェニル基を示す)等を挙げることができる。ポリアミック酸における繰返し単位(4)およびポリイミドにおける繰返し単位(5)は、それぞれ1種以上が存在することができる。また、本願発明において、ポリアミック酸は一部イミド化していてもよく、この場合のイミド化率は50%未満であり、また、ポリイミドは一部がイミド化していてもよく、ポリイミドのイミド化率は、50%以上、好ましくは90%以上である。ここで、イミド化率とは、繰返し単位(4)と繰返し単位(5)との合計に対する繰返し単位(5)の割合を表す。

【0023】本発明における(C)成分の合成法としては、種々の方法を採用することができ、特に限定されないが、例えば、(イ)テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを、過剰量のテトラカルボン酸二無水物が存在する条件下、有機溶媒中で重縮合させて、ポリアミック酸の溶液を得る方法、(ロ)前記(イ)の方法により得られたポリアミック酸を、有機溶媒中で熱的方法あるいは化学的方法により脱水閉環反応させて、カルボン酸無水物基を有するポリイミドの溶液を得る方法等を挙げることができる。これらの方法のうち、特に(ロ)の方法が好ましい。

【0024】前記(イ)の方法に使用されるテトラカルボン酸二無水物の具体例としては、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、9, 9-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)フルオレン二無水物、9, 9-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フルオレン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、9, 9-ビス[4-(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]フルオレン二無水物、9, 9-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]フルオレン二無水物、2, 2-ビス[4-(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物等を挙げることができる。

【0025】また、前記(イ)の方法に使用されるジアミン化合物の具体例としては、9, 9-ビス(2-アミノフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-アミノフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9, 9-ビス[4-(2-アミノフェノキシ)フェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-

12

(3-アミノフェノキシ)フェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]フルオレン、2, 2-ビス(2-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(2-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジアミノビフェニル、2, 3'-ジアミノビフェニル、2, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノビフェニル、3, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、2, 2'-ジアミノ-4, 4'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、2-(3-アミノフェニル)-3'-アミノビフェニル、2, 2'-ビス(3-アミノフェニル)ビフェニル、9, 9-ビス(3-フェニル-4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]フルオレン等を挙げることができる。

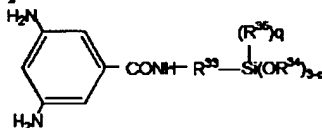
【0026】前記(イ)および(ロ)の方法に使用される有機溶媒としては、反応原料および得られる(C)成分に対して不活性であり、かつそれらを溶解しうるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、γ-ブチロラクトン等の非プロトン性極性溶媒；フェノール、クレゾール等のフェノール系溶媒、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒を挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。前記(イ)の方法によるポリアミック酸の合成に際しては、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物との合計濃度を、全溶液重量に対して、通常、1~50重量%、好ましくは2~30重量%とし、通常、150℃以下、好ましくは0~120℃で反応させる。また、前記(ロ)の方法において、ポリイミドを合成する際の熱的イミド化反応の温度は、通常、50~400℃、好ましくは100~350℃であり、化学的イミド化反応の温度は、通常、0~200℃である。

【0027】本発明における特定ポリイミドのカルボン

酸無水物基(3)は、通常、ポリアック酸あるいはポリイミドの分子鎖両末端に存在するが、どちらか一方の分子鎖末端のみに存在してもよい。本発明において、特定ポリイミドのカルボン酸無水物基(3)の含有率は、通常、0.01~30重量%、好ましくは0.05~25重量%、特に好ましくは0.1~20重量%である。

【0028】また、本発明における特定ポリイミドは、場合により、加水分解性シリル基、カルボキシ基、フェノール性水酸基をさらに有することもできる。前記加水分解性シリル基を有する特定ポリイミドの合成法としては、例えば、(ハ)前記(イ)の方法におけるテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物との重縮合に際して、カルボン酸無水物基と加水分解性基とを有するシラン化合物および/またはカルボキシ基と反応しうる官能基と加水分解性基とを有するシラン化合物(以下、これらのシラン化合物をまとめて「官能性シラン化合物」という。)を添加する方法、(ニ)前記(イ)の方法におけるテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物との重縮合に続いて、官能性シラン化合物を添加し、該官能性シラン化合物とポリアミク酸とを反応させる方法、(ホ)前記(ハ)または(ニ)の方法により得られた加水分解性シリル基を有するポリアミク酸を、有機溶媒中で熱的方法あるいは化学的方法により脱水閉環反応させる方法、(ヘ)前記(ロ)の方法に続いて、官能性シラン化合物を添加し、該官能性シラン化合物とポリイミドとを反応させる方法、(ト)前記(イ)の方法において、ジアミン化合物の一部として、2個のアミノ基と加水分解性基とを有するシラン化合物、例えば、下記式

【0029】



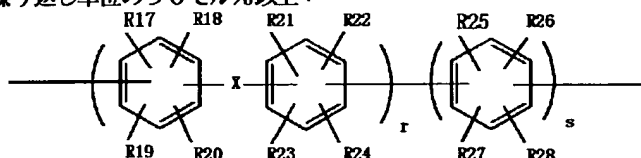
【0030】(但し、 R^{35} は炭素数1~8の有機基、 R^{36} は炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~4のアシル基を示し、 R^{33} は2価の有機基(好ましくはフェニレン基または炭素数1~10のアルキレン基を示し、 m は0~2の整数である。)で表される化合物を使用する方法、(チ)前記(ト)の方法により得られた加水分解性シリル基を有するポリアミク酸を、有機溶媒中で熱的方法あるいは化学的方法により脱水閉環反応させる方法等を挙げることができる。前記(ト)の方法における2個のアミノ基と加水分解性基とを有するシラン化合物の使用割合は、全ジアミン化合物に対して、通常、50モル%以下、好ましくは30モル%以下である。前記(ハ)~(チ)の方法のうち、(ニ)、(ヘ)あるいは(ト)の方法が好ましく、特に(ニ)あるいは(ヘ)の方法が好ましい。

【0031】前記(ハ)、(ニ)あるいは(ヘ)の方法

に使用される官能性シラン化合物としては、例えば、3,4-ジカルボキシフェニルトリメトキシシランの酸無水物、3,4-ジカルボキシベンジルトリメトキシシランの酸無水物等のカルボン酸無水物基含有シラン類；メルカプトメチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン等のメルカプトシラン類；3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルジメトキシメチルシラン、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン、3-アミノプロピルジメチルメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、(2-アミノエチルアミノ)メチルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルジメトキシメチルシラン、3-(2-(2-アミノエチルアミノ)エチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)ウレア、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)ウレア、2-(2-アミノエチルチオ)エチルトリメトキシシラン、2-(2-アミノエチルチオ)エチルトリエトキシシラン、2-(2-アミノエチルチオ)エチルジメトキシメチルシラン、2-(2-アミノエチルチオ)エチルジエトキシメチルシラン、2-アミノフェニルトリメトキシシラン、2-アミノフェニルトリエトキシシラン、3-アミノフェニルトリエトキシシラン、4-アミノフェニルトリメトキシシラン、4-アミノフェニルトリエトキシシラン等のアミノシラン類；ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミン、3-シクロヘキシルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-シクロヘキシルアミノプロピルジメトキシメチルシラン、3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルジメトキシメチルシラン、3-ベンジルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ベンジルアミノプロピルジメトキシメチルシラン、3-(p-ビニルベンジルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(p-ビニルベンジルアミノ)プロピルジメトキシメチルシラン、3-アリルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-アリルアミノプロピルジメトキシメチルシラン、3-ビベラジノプロピルトリメトキシシラン、3-ビベラジノプロピルジメトキシメチルシラン等のイミノシラン類；3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジメトキシメチルシラン、3-グリシドキシプロピルジエトキシメチルシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルジメトキシメチルシラン等のエポキシシラ

15

ン類；3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルジメトキシメチルシラン、3-イソシアネートプロピルジエトキシメチルシラン等のイソシアネートシラン類等を挙げることができる。これらの官能性シラン化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明において特定ポリイミドとしては、その繰り返し単位の50モル%以上*



ここで、上記一般式(6)で表される繰り返し構造単位中のXは、2価の有機基、好ましくは、 $-CYY'-$ (ここで、 $Y \sim Y'$ は同一または異なり、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基およびアリール基の群から選ばれた少なくとも1種の基を示す) またはフルオレニレン基である。上記一般式(6)で表される繰り返し構造単位中の $-CYY'-$ の $Y \sim Y'$ のうち、アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基などが、ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘptaフルオロイソプロピル基などが、またアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、トリル基、ペンタフルオロフェニル基、好ましくはフェニル基などが挙げられる。

【0034】また、上記一般式(6)で表される繰り返し構造単位中の $R^{17} \sim R^{24}$ は、同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、または1価の有機基(好ましくは、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基およびアリール基の群から選ばれた少なくとも1種の1価の有機基)である。ここで、上記一般式(6)中の $R^{17} \sim R^{24}$ のうち、ハロゲン原子としては、フッ素原子などが、アルキル基としては、メチル基、エチル基などが、ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、好ましくはトリフルオロメチル基などが、アリール基としては、プロピニル基などが、アリール基としては、フェニル基などが挙げられる。さらに、上記一般式(6)中の $R^{25} \sim R^{28}$ は、同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子または1価の有機基である。 $R^{25} \sim R^{28}$ の少なくとも1つは、金属アルコキシドと反応可能な基である。

【0035】この金属アルコキシドと反応可能な基としては、好ましくは水酸基、カルボキシル基、アルコキシシリル基が挙げられるが、隣接する2つの置換基がカルボキシル基である場合、2つのカルボキシル基が脱水閉環した構造であってもよい。金属アルコキシドと反応可能な基は、保護基により保護された前駆体であってもよい※50

16

*がフルオレン骨格を有する構造であることが、得られる膜の性能を向上させることから好ましい。

【0032】<ポリアリーレン>本発明の(C)成分として使用することのできるポリアリーレンとしては、下記一般式(6)で表される主鎖にフェニレン基を有する繰り返し構造単位を有する。

【0033】一般式(6)

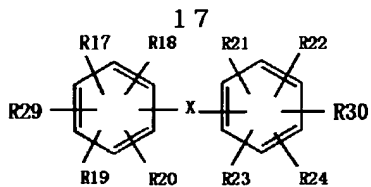
※く、この前駆体は、重合後に金属アルコキシドと反応可能な基に戻すことができる。水酸基または反応性有機基を保護する方法としては、ヒドロキシアルキル基、水酸基に対してはカルボン酸誘導体でエステル化する方法や、二炭酸ジ-*tert*-ブチルなどによりカーボネート化する方法などが挙げられ、カルボキシル基に対しては、アルコールやイソブテンなどによりエステル化する方法が挙げられる。また、上記ハロゲン原子としてはフッ素原子、またこれらの有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、トリフルオロメチル基、ヘキサフルオロエチル基などのハロゲン化アルキル基、フェニル基などのアリール基、カルボキシル基、トリフルオロメトキシ基などのアルコキシシリル基などが挙げられる。

【0036】上記一般式(6)中の r と s のモル比は、0~100/100~0、好ましくは5~95/95~5、さらに好ましくは50~90/50~10である。すなわち、本発明のポリマー組成物に用いられるポリアリーレンは、繰り返し構造単位中、左辺(r 側)が100モル%でも、右辺(s 側)が100モル%でも、あるいはこれらの共重合体であってもよい。

【0037】本発明のポリマー組成物に用いられるポリアリーレンのポリスチレン換算重量平均分子量は、1,000~1,000,000、好ましくは1,500~200,000である。1,000未満では、塗膜性が不十分であり、一方、1,000,000を超えると、溶解性が不十分となる。

【0038】本発明に用いられるポリアリーレンは、下記一般式(7)で表されるフェニレン基含有化合物、および/または、下記一般式(8)で表される共重合可能な他の化合物の少なくとも1種を、遷移金属化合物触媒を含む触媒系の存在下に、重合溶媒中で(共)重合することにより製造される。

【0039】一般式(7)



【0040】〔式中、XおよびR¹⁷～R²⁴は上記一般式(6)と同様であり、R²⁹～R³⁰は同一または異なり、ハロゲン原子、または-OSO₂Z(ここで、Zはアルキル基、ハロゲン化アルキル基もしくはアリール基を示す)で表される基である。〕

ここで、上記R²⁹～R³⁰のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。また、一般式(7)中、-OSO₂Z中のZを構成する、アルキル基としてはメチル基、エチル基などが、ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基などが、アリール基としてはフェニル基、p-トリル基、p-フルオロフェニル基などが挙げられる。

【0041】上記一般式(7)で表されるフェニレン基含有化合物の具体例としては、2, 2-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-フェニルフェニル)フルオレン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)ジフェニルメタン、9, 9-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)フルオレン、ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメ

18

チルフェニル)メタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-アロペニルフェニル)メタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)トリフルオロメチルフェニルメタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)フェニルメタンなどが挙げられる。

【0042】一般式(7)で表されるフェニレン基含有化合物の具体例としては、2, 2-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-フェニルフェニル)フルオレン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)ジフェニルメタン、9, 9-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)フルオレン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)メタン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)トリフルオロメチルフェニルメタン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)などが挙げられる。

【0043】上記一般式(7)で表されるフェニレン基含有化合物の具体例としては、2, 2-ビス(4-フェ

ニルスルフォニロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-フェニルフェニル)フルオレン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)ジフェニルメタン、9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)フルオレン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)メタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル)トリフルオロメチルフェニルメタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル)フェニルメタンなどが挙げられる。

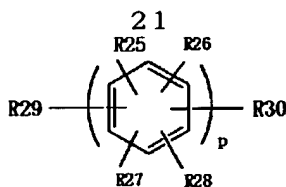
【0044】上記一般式(7)で表されるフェニレン基含有化合物の具体例としては、2, 2-ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォ

ニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-フェニルフェニル)フルオレン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)ジフェニルメタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)ジフェニルメタン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)フルオレン、ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)メタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)トリフルオロメチルフェニルメタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)フェニルメタンなどが挙げられる。

【0045】本発明において、上記一般式(7)で表されるフェニレン基含有化合物の少なくとも2種を共重合することもできる。この場合、その好ましい組み合わせとしては、2, 2-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン/9, 9-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)フルオレン、2, 2-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン/ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルプロパン、9, 9-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)フルオレン/ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルプロパン、2, 2-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)プロパン/2, 2-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)プロパン/2, 2-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン/2, 2-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)プロパンなどが挙げられる。

【0046】一方、上記共重合可能な他の化合物としては、下記一般式(8)で表される化合物の少なくとも1種が好ましい。

【0047】一般式 (8)



【0048】〔式中、 $R^{25} \sim R^{28}$ は同一または異なり、一般式(6)の $R^{25} \sim R^{28}$ と同様であり、 $R^{29} \sim R^{30}$ は同一または異なり、一般式(7)の $R^{29} \sim R^{30}$ と同様であり、 p は1または2である。〕

【0049】ここで、上記一般式(8)で表される共重合可能な他の化合物としては、例えば、 p -ジクロロベンゼン、 p -ジブロモベンゼン、 p -ジヨードベンゼン、 p -ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 5-ジクロロトルエン、2, 5-ジブロモトルエン、2, 5-ジヨードトルエン、2, 5-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 5-ジクロロ- p -キシレン、2, 5-ジブロモ- p -キシレン、2, 5-ジヨード- p -キシレン、2, 5-ジクロロベンゾトリフルオライド、2, 5-ジヨードベンゾトリフルオライド、1, 4-ジクロロ-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼン、1, 4-ジブロモ-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼン、1, 4-ジヨード-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼンなどが挙げられ、好ましくは p -ジクロロベンゼン、 p -ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 5-ジクロロトルエン、2, 5-ジクロロベンゾトリフルオ

ライドである。
【0050】上記一般式(8)で表される共重合可能な他の化合物としては、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジプロペニルビフェニル、4, 4'-ジプロモビフェニル、4, 4'-ジヨードビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジフルオロビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラフルオロビフェニル、4, 4'-ジブロモオクタフルオロビフェニル、4, 4'-メチルスルフォニロキシオクタフルオロビフェニルなどが挙げられ、好ましくは4, 4'-ジメチルスルフォニロキシビフェニル、4, 4'-ジプロモビフェニル、4, 4'-ジヨードビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジプロペニルビフェニルである。

【0051】上記一般式(8)で表される共重合可能な他の化合物としては、 m -ジクロロベンゼン、 m -ジブロモベンゼン、 m -ジヨードベンゼン、 m -ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 4-ジクロロトルエン、2, 4-ジブロモトルエン、2, 4-ジヨードトルエン、3, 5-ジクロロトルエン、3, 5-ジブロモトル

22

エン、3, 5-ジヨードトルエン、2, 6-ジクロロトルエン、2, 6-ジブロモトルエン、2, 6-ジヨードトルエン、3, 5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2, 6-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2, 4-ジクロロベンゾトリフルオライド、2, 4-ジプロモベンゾトリフルオライド、2, 4-ジヨードベンゾトリフルオライド、3, 5-ジクロロベンゾトリフルオライド、3, 5-ジプロモトリフルオライド、3, 5-ジヨードベンゾトリフルオライド、1, 3-ジプロモ-2, 4, 5, 6-テトラフルオロベンゼンなどが挙げられ、好ましくは m -ジクロロベンゼン、2, 4-ジクロロトルエン、3, 5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2, 4-ジクロロベンゾトリフルオライドである。

【0052】上記一般式(8)で表される共重合可能な他の化合物としては、 o -ジクロロベンゼン、 o -ジプロモベンゼン、 o -ジヨードベンゼン、 o -ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 3-ジクロロトルエン、2, 3-ジプロモトルエン、2, 3-ジヨードトルエン、3, 4-ジクロロトルエン、3, 4-ジプロモトルエン、3, 4-ジヨードトルエン、2, 3-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、3, 4-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、3, 4-ジクロロベンゾトリフルオライド、3, 4-ジプロモベンゾトリフルオライド、3, 4-ジヨードベンゾトリフルオライド、1, 2-ジプロモ-3, 4, 5, 6-テトラフルオロベンゼンなどが挙げられ、好ましくは o -ジクロロベンゼン、3, 4-ジクロロベンゾトリフルオライドである。

【0053】本発明に用いられるポリアリーレンを製造する際に使用される触媒は、遷移金属化合物を含む触媒系であり、この触媒系としては、①遷移金属塩および配位子または配位子が配位された遷移金属(塩)、ならびに②還元剤を必須成分とし、さらに、重合速度を上げるために、「塩」を添加してもよい。ここで、遷移金属塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトナートなどのニッケル化合物、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウムなどのパラジウム化合物、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄などの鉄化合物、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどのコバルト化合物などが挙げられる。これらのうち特に、塩化ニッケル、臭化ニッケルなどが好ましい。また、配位子としては、トリフェニルホスフィン、2, 2'-ビピリジン、1, 5-シクロオクタジエン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンなどが挙げられるが、トリフェニルホスフィン、2, 2'-ビピリジンが好ましい。上記配位子は、1種単独で、あるいは2種以上を併用することができる。

【0054】さらに、あらかじめ配位子が配位された遷移金属(塩)としては、例えば、塩化ニッケル2トリフェニルホスフィン、臭化ニッケル2トリフェニルホスフィン、ヨウ化ニッケル2トリフェニルホスフィン、硝酸

ニッケル2-トリフェニルホスフィン、塩化ニッケル2, 2' ビピリジン、臭化ニッケル2, 2' ビピリジン、ヨウ化ニッケル2, 2' ビピリジン、硝酸ニッケル2, 2' ビピリジン、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスファイト)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムなどが挙げられるが、塩化ニッケル2トリフェニルホスフィン、塩化ニッケル2, 2' ビピリジンが好ましい。

【0055】本発明の触媒系において使用することができる上記還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガ、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウムなどを挙げることでできるが、亜鉛、マンガが好ましい。これらの還元剤は、酸や有機酸に接触させることにより、より活性化して用いることができる。また、本発明の触媒系において使用することのできる「塩」としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム化合物、フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウムなどのアンモニウム化合物などが挙げられるが、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウムが好ましい。

【0056】触媒系における各成分の使用割合は、遷移金属塩または配位子が配位された遷移金属(塩)が、上記一般式(7)で表される化合物および一般式(8)で表される共重合可能な他の化合物の少なくとも1種の合計量1モルに対し、通常、0.0001~10モル、好ましくは0.01~0.5モルである。0.0001モル未満では、重合反応が十分に進行せず、一方、10モルを超えると、分子量が低下するという問題がある。触媒系において、遷移金属塩および配位子を用いる場合、この配位子の使用割合は、遷移金属塩1モルに対し、通常、0.1~100モル、好ましくは1~10モルである。0.1モル未満では、触媒活性が不十分となり、一方、100モルを超えると、分子量が低下するという問題がある。また、触媒系における還元剤の使用割合は、上記一般式(7)で表される化合物および一般式(8)で表される共重合可能な他の化合物の少なくとも1種の合計量1モルに対し、通常、0.1~100モル、好ましくは1~10モルである。0.1モル未満では、重合が充分進行せず、一方、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難になるという問題がある。さらに、触媒系に「塩」を使用する場合、その使用割合は、上記一般式(7)で表される化合物および一般式(8)

で表される共重合可能な他の化合物の少なくとも1種の合計量1モルに対し、通常、0.001~100モル、好ましくは0.01~1モルである。0.001モル未満では、重合速度を上げる効果が不充分であり、一方、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難となるという問題がある。

【0057】本発明で使用することのできる重合溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクタムなどが挙げられ、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドンが好ましい。これらの重合溶媒は、十分に乾燥してから用いることが好ましい。重合溶媒中における上記一般式(7)で表される化合物および一般式(8)で表される共重合可能な他の化合物の少なくとも1種の濃度は、通常、1~100重量%、好ましくは5~40重量%である。また、本発明に用いられるポリアリーレンを(共)重合する際の重合温度は、通常、0~200℃、好ましくは50~80℃である。また、重合時間は、通常、0.5~100時間、好ましくは1~40時間である。

【0058】なお、本発明に用いられるポリアリーレンは、共重合体である場合、ランダム共重合体であっても、またブロック共重合体であってもよい。ここで、ランダム共重合体を得るには、上記一般式(7)で表されるフェニレン基含有化合物および(8)これと共重合可能な他の化合物を、重合開始時、直前または直後から重合系に存在させる方法が挙げられる。また、ブロック共重合体を得るには、各種の一般式(7)で表されるフェニレン基含有化合物、(8)これと共重合可能な他の化合物を、それぞれ、あらかじめ遷移金属化合物を含む触媒系の存在下で、重合させたのち、反応液を混合し、重合させる方法、あるいは、1回、反応液を精製し、再び、遷移金属化合物を含む触媒系の存在下に重合する方法、また、上記一般式(7)で表されるフェニレン基含有化合物、(8)これと共重合可能な他の化合物のいずれか1種を、あらかじめ遷移金属化合物を含む触媒系の存在下で、あらかじめ重合し、途中から他の共重合成分を添加して重合する方法などが挙げられる。

【0059】本発明に用いられるポリアリーレンの構造は、例えば、赤外線吸収スペクトルによって、900~675 cm^{-1} 、1,300~1,000 cm^{-1} 、1,500~1,400 cm^{-1} 、3,100~3,000 cm^{-1} の吸収により確認でき、これらの組成比は、元素分析により知ることができる。また、核磁気共鳴スペクトルにより、6.0~8.5ppmのピークから、その構造を確認することができる。

【0060】本発明における(C)成分の対数粘度

25

〔カ〕 (N-メチルピロリドン、30℃、0.5g/dl) は、通常、0.05~5dl/g、好ましくは0.1~3dl/gである。本発明において、(C)成分は、単独または2種以上を混合して使用することができる。本発明における(C)成分の配合割合は、加水分解・縮合後の(A)成分100重量部に対して、通常、5~1000重量部、好ましくは10~800重量部、さらに好ましくは15~600重量部である。この場合、(C)成分の配合割合が5重量部未満では、得られる熱硬化性樹脂組成物の硬化時にクラックを発生するお

【0061】(D) 金属キレート化合物

一般式(2)のR31において、キレート剤としてはアセチルアセトン、アセト酢酸エチルなどを挙げることができる。一般式(2)のR32において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(2)のR32においてアリール基としてはフェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。一般式(2)のMはチタン、ジルコニウム、アルミニウム、スズ、アンチモン、鉛などが挙げられるが、これらのうちチタンまたはジルコニウムを使用することが好ましい。Mがチタンまたはジルコニウムである(D)成分の具体例としては、トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-i-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-tert-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-tert-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-i-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-tert-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-i-プロ

26

ポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-tert-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-tert-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-i-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-tert-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート)チタン、ビス(アセチルアセトナート)ビス(エチルアセトアセテート)チタン、トリス(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテート)チタン、等のチタンキレート化合物；トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-i-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-tert-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-tert-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-i-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-tert-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ-i-プロ

ーi-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジ
ルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ(エチルアセ
トアセテート)ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・
モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ-
t-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコ
ニウム、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)
ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス(エチルアセ
トアセテート)ジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビ
ス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ-n-
ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウ
ム、ジ-sec-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテ
ート)ジルコニウム、ジ-t-ブトキシ・ビス(エチル
アセトアセテート)ジルコニウム、モノエトキシ・トリ
ス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-n-
プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジル
コニウム、モノ-i-プロポキシ・トリス(エチルアセ
トアセテート)ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリ
ス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-
sec-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)
ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス(エチルア
セトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルア
セトアセテート)ジルコニウム、モノ(アセチルアセ
トナート)トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウ
ム、ビス(アセチルアセトナート)ビス(エチルアセ
トアセテート)ジルコニウム、トリス(アセチルアセ
トナート)モノ(エチルアセトアセテート)、等のジルコ
ニウムキレート化合物;等の1種または2種以上が挙げら
れる。

【0062】特に、(iso-プロポキシ)_{4-t}チタン
(アセチルアセトン)_t、(tは1~4の整数、以下同
様である。)、(iso-プロポキシ)_{4-t}チタン(エ
チルアセチルアセテート)_t、(n-ブトキシ)_{4-t}チ
タン(アセチルアセトン)_t、(n-ブトキシ)_{4-t}チ
タン(エチルアセチルアセテート)_t、(t-ブトキ
シ)_{4-t}ジルコニウム(アセチルアセトン)_t、(t-
ブトキシ)_{4-t}ジルコニウム(エチルアセチルアセテ
ート)_tの1種または2種以上がキレート化合物として好
ましい。

【0063】また、一般式(2)で表されるキレート化
合物の使用量は、一般式(1)で表されるアルキルアル
コキシランの加水分解物および/またはその部分縮合物
100重量部(固形物換算)に対して、通常、0.5~
300mmol、好ましくは、0.5~200mmol、
より好ましくは1~100mmolの範囲内の値で
ある。一般式(2)で表されるキレート化合物の使用量
が0.5~300mmolの範囲内の値であれば、硬化
後の塗膜厚さが均一となり、また、硬化後の塗膜の誘電
率を低くすることができるためである。

【0064】(E)有機溶媒

本発明では、通常上記(A)~(C)成分または(A)

~(D)成分を有機溶媒に溶解する。本発明で使用され
る有機溶媒は、沸点が250℃未満の有機溶媒が好まし
く、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のア
ルコール、エチレングリコール、グリセリン等の多価ア
ルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エ
チレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリ
コールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエ
チルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエー
テル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等の
グリコールエーテル溶媒、エチレングリコールモノメチ
ルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエー
テルアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロ
ピレングリコールメチルエーテルアセテート等のグリコ
ールアセテートエーテル溶媒、N、N-ジメチルアセト
アミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-
2-ピロリドン等のアミド系溶媒、アセトン、メチルエ
チルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセ
トン、メチルアミルケトン等のケトン系溶媒、乳酸エチ
ル、メトキシメチルプロピオネート、エトキシエチル
プロピオネート等のカルボン酸エステル系溶媒等の1種単
独または2種以上の組み合わせを挙げることができる。

【0065】また、本発明において、プロピレングリコ
ールメチルエーテルアセテート、メチルアミルケトン、
乳酸エチル、メトキシメチルプロピオネート、エトキシ
エチルプロピオネートを溶媒として用いると、塗布膜の
均一性や誘電率特性がより優れたものとなるため、これ
らの溶媒を使用することが特に好ましい。本発明におい
て沸点250℃未満の有機溶媒の使用量は、(A)成
分、(B)成分および(C)成分の総和量の、0.3~
25倍量(重量)の範囲である。

【0066】(F)水

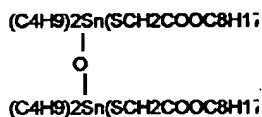
本発明においては、上記(A)~(E)成分以外に水を
使用することが好ましい。水の使用割合は、(A)成分
と(B)成分のアルコキシ、またはアリロキシ基の総和
に対し、0.1~1の範囲の当量である。

【0067】(G)硬化触媒

本発明においては、上記(A)~(F)成分以外に硬化
触媒を使用することもできる。硬化触媒としては、ナフ
テン酸、オクチル酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミン酸、炭
酸等のアルカリ金属塩;水酸化ナトリウム、水酸化カリ
ウム等のアルカリ性化合物;アルキルチタン酸、りん
酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸等の酸性化合
物;1,2-エチレンジアミン、1,6-ヘキシレンジ
アミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミ
ン、テトラエチレンペンタミン、ピペリジン、ピペラジ
ン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミ
ン、エタノールアミン、トリエチルアミン、N-メチル
モルホリン等のアミン類や、エポキシ樹脂の硬化剤とし
て用いられる各種変性アミン類;3-アミノプロピルト
リエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)ア

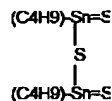
ロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルジメトキシメチルシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン化合物； $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOCCH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOCCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCCH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCCH=CHCOOC_8H_{17})_2$ 、 $Sn(OCOC_8H_{17})_2$ 等のカルボン酸型有機スズ化合物； $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COO)_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOCH_2CH_2OCOCCH_2S)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOCH_2CH_2CH_2CH_2OCOCCH_2S)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_{12}H_{25})_2$ 、

【0068】



【0069】等のメルカプチド型有機錫化合物； $(C_4H_9)_2Sn=S$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn=S$ 、

【0070】



【0071】等のスルフィド型有機錫化合物； $(C_4H_9)_2Sn=O$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn=O$ 等の酸化物型有機錫化合物と、エチルシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジオクチル等のエステル化合物との反応生成物等の有機錫化合物等を挙げることができる。

【0072】本発明の組成物は上記(A)～(D)成分および必要に応じて他の成分を混合することにより製造することができる。本発明の組成物を用いて膜を形成するには、まず本発明の組成物を基板に塗布し、塗膜を形成する。ここで、本発明の組成物を塗布することができる基板としては半導体、ガラス、セラミックス、金属などが挙げられ、塗布方法としてはスピコート、ディッピング、ローラーブレードなどが挙げられる。ここで、形成する塗膜の厚さは、層間絶縁膜の場合で通常、0.2～20μmである。ついで、形成された塗膜を加熱するが、このときの加熱温度は(B)成分が有する沸点または分解温度未満の温度である。本発明では、(A)成分の硬化膜が細孔を有するように塗膜の加熱条件を選定する必要がある。この加熱方法としては、形成した塗膜を前記(B)成分の沸点または分解温度未満の温度で加熱して(A)成分を一部硬化させ、ついで前記(C)成分の沸点または分解温度以上の温度から最終硬化温度まで加熱し、多孔性の硬化物とする方法などが挙げられる。通常、(B)成分の沸点または分解温度は250～450℃であるので、塗膜は最終的にはこの温度以上に

加熱される工程を含む。

【0073】また、本発明の膜の製造方法において、膜形成用組成物を減圧状態で加熱するが、好ましくは0.5 torr以下の減圧状態で加熱することである。このような減圧状態で膜形成用組成物を加熱(反応)することにより、酸素の影響を排して、得られる膜の誘電率をより低い値とすることができる。なお、減圧状態は、一例として真空オーブを用いて達成することができる。

【0074】また、本発明の膜の製造方法において、膜形成用組成物を不活性ガス中で加熱するが、この不活性ガスとしては窒素ガス、アルゴンガス、などを挙げることができるが、好ましくは窒素(窒素雰囲気を含む)中が好ましい。本発明において、不活性ガスは酸素濃度が例えば5ppm以下の値となるように使用することが好ましい。このように不活性ガス中で加熱(反応)することにより、酸素の影響を排して、得られる膜の誘電率をより低い値とすることができる。すなわち、加熱時における周囲の酸素濃度を低下させることにより、当該膜の熱酸化による劣化が抑制され、当該膜の誘電率をより低い値とすることができる。本発明の膜は、絶縁膜として好適であり、特に高集積回路の層間絶縁膜に適している。

【0075】

【実施例】以下、この発明の実施の形態を、実施例に基づいて説明する。但し、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。また、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。

【0076】実施例1

(1) メチルトリメトキシシラン101.5g、メトキシプロピオン酸メチル276.76g、テトラゾプロキシチタン/アセト酢酸エチル錯体9.737gの混合溶液を60℃に加熱しながら、γ-ブチロラクトン/水(重量比4.58)混合物112.32gを1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後さらに60℃で1時間反応させ、ポリシロキサソルを得た。

(2) 上記(1)で得たポリシロキサソルを15g、ポリエチレンオキシドブロッカーポリプロピレンオキシドブロッカーポリエチレンオキシドブロッカー共重合体(三洋化成社製ニュボールPE61)1gを混合し、得られた混合物をITO基板上にスピコート法により膜厚1.39μmに塗布し、80℃で5分間、ついで200℃で5分間加熱した後、さらに真空下で340℃、360℃、380℃の順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに450℃で1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。また、膜形成後のITO基板の断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、10nm以下の空孔の形成が確認された。さらに、得られた膜を下記のとおり評価した。結果を表1に示す。

【0077】(膜形成用組成物の評価)

1. 塗膜の均一性

得られた膜の外観を目視にて観察し、さらに、触針式表面粗さ計(日本真空技術(株)製、Dektak3030)を用いて、当該塗膜の表面粗さ(Ra)を測定した。そして、塗膜の外観および得られた表面粗さ(Ra)の結果から塗膜の均一性を、以下の基準で以て評価した。評価結果を表1に示す。

○: 外観上、はじきやむらがなく、かつ、表面粗さ(Ra)の値が200オングストローム未満。

△: 外観上、はじきやむらがなく、かつ、表面粗さ(Ra)の値が200オングストローム以上。

×: 外観上、はじきやむらがある。

【0078】2. 酸素プラズマアッシング性

得られた膜における有機基の吸収強度を、フーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR)(日本電子(株)製、JIR-5500)を用いて測定した。次いで、パレル型酸素プラズマアッシング装置を用い、当該塗膜に対して、1 torr、800W、500 Sccmの条件で以て、20分間、酸素プラズマ処理を行った。それから、酸素プラズマ処理後の塗膜における有機基の 1270 cm^{-1} 付近のSiに結合したメチル基の変角振動の強度を、上記FT-IRを用いて測定した。このようにして測定した強度の変化から、以下の基準で以て、酸素プラズマアッシング性を評価した。評価結果を表1に示す。

○: 有機基の吸収強度の変化が40%未満

△: 有機基の吸収強度の変化が40%以上60%未満

×: 有機基の吸収強度の変化が60%以上

【0079】3. 密着性試験

得られた塗膜に対して、PCT(Pressure Cooker Test)装置(平山製作所製、PC-242HS-A)を用いて、121℃、100%RH、2気圧の条件で以て湿熱処理を施した。その後、湿熱処理を施した塗膜に対して、JIS K5400に準拠して基盤目試験(テープ剥離試験)を施した。そして、同様の試験を3回繰り返し、100個の基盤目のうち、剥がれずに下地としてのシリコンウエハーから剥がれが生じなかった基盤目数の平均値(n)を算出し、下地に対する密着性として評価した。測定結果を表1に示す。

○: nが100

△: nが50以上

×: nが50未満

【0080】4. 誘電率

得られた膜に対して、周波数100kHzの周波数で以て、横河・ヒューレットパッカード(株)製HP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメータを用いて当該塗膜の誘電率を測定した。結果を表1に示す。

【0081】5. 耐熱性

得られた膜形成用組成物を、セイコー電子工業(株)製

のSSC5200熱重量分析装置(TGA)を用いて、窒素雰囲気中、10℃/分の昇温速度で以て加熱し、当該膜形成用組成物の5%重量減温度を測定した。

6. 密度

シリコンウエハーにスピンコートで塗工した膜の膜厚から塗膜の体積と塗膜の重量から密度を求めた。

7. 空隙率

空隙率は空隙形成剤未添加のシリコンウエハーに塗工した塗膜との密度比較から次の計算式から求めた。

$$10 \quad \text{空隙率}(\%) = (1 - (\text{空隙形成塗膜の密度} / \text{空隙形成剤未添加塗膜の密度}))$$

なお、空隙形成塗膜とは本実施例で得られた膜を、空隙形成剤未添加塗膜とは本実施例において(C)成分を添加しない以外は実施例と同様にして得た膜を示す。

【0082】実施例2

実施例1(1)で得られたポリシロキサンゾルを12g、水酸基の50%をトリメチルシリル基で置換したシクロデキストリン0.8gを混合し、得られた膜形成用組成物をITO基板上にスピンコート法により膜厚1.25μmに塗布し、真空下で340℃、360℃、380℃の順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに450℃で1時間加熱し、無色透明の膜を得た。得られた膜について実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。また、膜形成後のITO基板の断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、100nm以下の空隙の形成が確認された。

【0083】実施例3

実施例1(1)で得られたポリシロキサンゾルを15g、トリス(2-エチルヘキシル)トリメリテート1.5gおよびラウリルアルコール3.0gを混合し、得られた混合物をITO基板上にスピンコート法により膜厚1.12μmに塗布し、真空下で340℃から380℃まで90分、さらに450℃で1時間加熱し、無色透明の膜を得た。得られた膜について実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。また、膜形成後のITO基板の断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、100nm以下の空隙の形成が確認された。

【0084】製造例1((B)成分の合成)

2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物25.2部と9, 9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン27.7部とを、γ-ブチロラクトン450部中、23℃で2時間反応させたのち、さらに180℃で3時間反応させた。次いで、トルエンを共存下で、反応溶液中の水分をトルエンと共沸留去しながらイミド化反応を進行させた。水の留去がなくなった段階で、反応は完結したことを赤外吸収スペクトルから確認し、

(B)成分の10%溶液を得た。

【0085】実施例4

(1) メチルトリメトキシシラン92.3g、フェニルトリメトキシシラン7.2g、ジイソプロポキシシ

ス(エチルアセトアセテート)チタニウム9.4gとメトキシプロピオン酸メチル209gと γ -ブチロラクトン69gとを60℃で混合している中に、イオン交換水15.5gを1時間かけて添加したのち、さらに60℃で1時間反応させ、次いで、反応溶液中のメタノールを減圧留去した。

(2)(B)成分の10%溶液56.1gとジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)チタニウム7.6gと γ -ブチロラクトン152gとを60℃で1時間反応させた後、イオン交換水1.9gを加えた溶液を添加し、60℃で1時間反応させたのちジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)チタニウム14.0部とイオン交換水1.9部を加えた。

(3)上記(1)で得られた反応液および上記(2)で得られた反応液を混合し、60℃で1時間反応させ、固形分濃度10%の組成物を得た。

(4)上記(3)で得られた組成物15gにポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド-ポリエチレンオキシドブロック共重合体(三洋化成社製ニューボールPE61)1gを混合し膜形成用組成物を得た。

(5)得られた膜形成用組成物をITO基板上にスピンコート法により膜厚11.45 μ mに塗布し、80℃で5分間、ついで200℃で5分間加熱した後、さらに真空下で340℃、360℃、380℃の順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに450℃で1時間加熱し、無色透明の膜が得られた。また、膜形成後のITO基板の断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、100nm以下の空孔の形成が確認された。さらに、得られた膜を*

*下記のとおり評価した。結果を表1に示す。

【0086】実施例5

実施例4(3)で得られた組成物15g、水酸基の50%をトリメチルシリル基で置換したシクロデキストリン1gを混合し、膜形成用組成物を得た。得られた膜形成用組成物をITO基板上にスピンコート法により膜厚1.25 μ mに塗布し、真空下で340℃、360℃、380℃の順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに450℃で1時間加熱した、無色透明の膜を得た。また、膜形成後のITO基板の断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、100nm以下の空孔の形成が確認された。さらに実施例1と同様にして得られた膜の評価をした。結果を表1に示す。

【0087】実施例6

実施例4(3)で得られた組成物15g、トリス(2-エチルヘキシル)トリメリテート1.5gおよびラウリルアルコール3gを混合し、膜形成用組成物を得た。得られた膜形成用組成物をITO基板上にスピンコート法により膜厚1.15 μ mに塗布し、200℃まで加熱後、さらに真空下で340℃、360℃、380℃の順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに450℃で1時間加熱し、無色透明の膜を得た。また、膜形成後のITO基板の断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、100nm以下の空孔の形成が確認された。さらに実施例1と同様にして得られた膜の評価をした。結果を表1に示す。

【0088】

【表1】

| | 実 施 例 | | | | | |
|--------------|-------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 塗膜の均一性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 酸素プラズマアッシング性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 密着性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 誘電率 | 1.98 | 1.96 | 2.11 | 2.05 | 1.86 | 2.20 |
| 耐熱性(℃) | >600 | >600 | >600 | >600 | >600 | >600 |
| 密度 | 1.09 | 1.08 | 1.14 | 1.01 | 0.97 | 1.13 |
| 空隙率(%) | 15 | 16 | 11 | 20 | 23 | 10 |

【0089】

【発明の効果】本発明の組成物を硬化して得られる膜

※は、塗膜の均一性、酸素プラズマアッシング性、密着性、誘電率特性、耐熱性に優れる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

// C 0 8 G 77/04

C 0 8 G 77/04

(72)発明者 柴 唯啓

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内